

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3405217 A1

21 Aktenzeichen: P 34 05 217.8  
22 Anmeldetag: 14. 2. 84  
43 Offenlegungstag: 16. 8. 84

51 Int. Cl. 3:  
C01B 3/32  
B 01 J 23/76  
B 01 J 23/40  
B 01 J 29/36

DE 3405217 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31  
14.02.83 JP P22493-83

71 Anmelder:  
Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:  
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal  
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,  
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;  
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000  
München

72 Erfinder:  
Yoneoka, Mikio; Furuta, Tomiyoshi; Yamamoto,  
Yasuo; Nozaki, Sadao; Takada, Kazuo; Watabe,  
Kumiko, Niigata, JP; Ikarashi, Takeo, Niitsu, Niigata,  
JP

54 Dampfreformierung von Methanol

Eine kondensierte Flüssigkeit, erhalten nach Trennung von gasförmigen Komponenten von dem durch die Dampfreformierungsreaktion von Methanol hergestellten Gas, wird in einer Gasphase mit Katalysatoren (I), enthaltend Kupferoxid (A), Oxide wenigstens einer Art von Metallen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zink, Aluminium und Chrom (B) und Oxide der Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems (C) oder Katalysatoren (II), umfassend Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems oder Verbindungen davon, aufgebracht auf Trägern, in Kontakt gebracht.

Die Behandlung der kondensierten Flüssigkeit ergibt Wasser, das weitgehend kein Methanol, Ethanol und Verbindungen mit hohem Siedepunkt enthält. Die behandelte, kondensierte Flüssigkeit verursacht keine Verschmutzungsprobleme, wenn sie als Effluent beseitigt wird und kann für die Dampfreformierungsreaktion von Methanol wiederverwendet werden.

DE 3405217 A1

14-02-84

3405217

GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR & PARTNER

PATENTANWÄLTE  
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

A. GRÜNECKER, DPL. ING.  
DR. H. KINKELDEY, DPL. ING.  
DR. W. STOCKMAIR, DPL. ING., ABTEILUNG  
DR. K. SCHUMANN, DPL. PHYS.  
P. H. JAKOB, DPL. ING.  
DR. G. BEZOLD, DPL. CHEM.  
W. MEISTER, DPL. ING.  
H. HILGERS, DPL. ING.  
DR. H. MEYER-PLATH, DPL. ING.

1

1  
MITSUBISHI GAS CHEMICAL  
COMPANY, INC.

5

5-2, Marunouchi 2 chome  
Chiyoda-ku  
Tokyo  
Japan

8000 MÜNCHEN 22  
MAXIMILIANSTRASSE 68

10

P 18 567-609/So  
14. Februar 1984

Dampfreformierung von Methanol  
=====

Patentansprüche

15

1. Verfahren zur Dampfreformierung von Methanol, worin ein reformiertes Gas, enthaltend Wasserstoffgas und Kohlendioxidgas, erhalten wird durch Gasphasenreaktion von Methanol und Wasser in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß eine kondensierte Flüssigkeit, erhalten nach der Trennung von gasförmigen Komponenten aus dem durch die Dampfreformierungsreaktion von Methanol hergestellten Gas, oder eine Mischung der kondensierten Flüssigkeit mit Wasser in Kontakt gebracht wird mit solchen Katalysatoren (I), enthaltend Kupferoxid (A), Oxide wenigstens einer Art von Metallen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zink, Aluminium und Chrom (B), und Oxide der Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems (C), oder solchen Katalysatoren (II), die die Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems oder Verbindungen davon, aufgebracht auf Trägern, enthalten.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Katalysator Kupferoxid (A), ein Oxid wenigstens einer Art von Metallen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink, Aluminium und Chrom (B) und ein Oxid der Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems (C) enthält.

35

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Katalysator Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems oder Verbindungen daraus, aufgebracht auf einen Träger, umfaßt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, worin der Katalysator ein Atomverhältnis

- 1 von Kupfer:Zink oder Chrom von 1 : 0.2 - 2 hat.
5. Verfahren nach Anspruch 2, worin der Katalysator ein Atomverhältnis von Kupfer:Aluminium von 1 : 0.01 - 1.5 hat.
6. Verfahren nach Anspruch 2, worin der Katalysator ein Atomverhältnis von Kupfer : Metall der Gruppe VIII (des Periodensystems) von 1 : 0,01-3 hat.
7. Verfahren nach Anspruch 3, worin der Katalysator das Aufbringen von 0,01-50 Gewichtsteilen eines Metalls der Gruppe VIII des Periodensystems oder einer Verbindung davon auf 100 Gewichtsteile eines Trägers umfaßt.
8. Verfahren nach Anspruch 2, worin der Katalysator Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid und ein Oxid eines Metalls der Gruppe VIII des Periodensystems umfaßt.
9. Verfahren nach Anspruch 2, worin der Katalysator Kupferoxid, Zinkoxid und ein Oxid eines Metalls der Gruppe VIII des Periodensystems umfaßt.
10. Verfahren nach Anspruch 2, worin der Katalysator Kupferoxid, Zinkoxid, Chromoxid und ein Oxid eines Metalls der Gruppe VIII des Periodensystems umfaßt.
11. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, worin die Metallverbindung der Gruppe VIII ein Oxid, Hydroxid, Ammoniumsalz, Sulfat, Carbonat, Hydrochlorid, Nitrat, Phosphat, Format, Acetat, Oxalat oder eine Carbonylverbindung eines Metalls der Gruppe VIII ist.
12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, worin der Träger Aktivkohle, Ziegel, Bimsstein, Diatomeenerde, Tonerde, Kieselerde, eine Mischung von Kieselerde und Tonerde, Titanerde, Zirkonerde, natürliches Zeolit oder synthetisches Zeolit ist.

1 13. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 8, 9 oder 10, worin das  
Oxid des Metalls der Gruppe VIII Nickeloxid, Kobaltoxid,  
Platinoxid oder Palladiumoxid ist.

5 14. Verfahren nach Anspruch 1, worin die vergaste, konden-  
sierte Flüssigkeit bei 150 - 600°C in Kontakt mit dem Ka-  
talsator gebracht wird.

10 15. Verfahren nach Anspruch 1, worin die vergaste, konden-  
sierte Flüssigkeit bei einem Druck von 50 kg/cm<sup>2</sup>G oder  
weniger in Kontakt mit dem Katalysator gebracht wird.

15 16. Verfahren nach Anspruch 1, worin die vergaste, konden-  
sierte Flüssigkeit bei einer Geschwindigkeit von 50 -  
50 000 h<sup>-1</sup> mit den Katalysatoren behandelt wird.

20 17. Verfahren nach Anspruch 1, worin die vergaste Mischung,  
umfassend 1 Gewichtsteil der kondensierten Flüssigkeit  
und 0,01 - 100 Gewichtsteile Wasser, in Kontakt mit dem  
Katalysator gebracht wird.

18. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Katalysator vor  
Verwendung aktiviert wird durch Reduktion bei 150 - 400°C  
in einer reduzierenden Gasatmosphäre.

25

30

35

Beschreibung

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dampfreformierung von Methanol, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung eines reformierten Gases, das Wasserstoffgas und Kohlendioxidgas in guter Ausbeute enthält, durch Dampfphasenreaktion von Methanol und Wasser in Gegenwart von Katalysatoren.

10 Wasserstoffgas wird in vielen Industrien verwendet. Es wird z.B. in großem Umfang bei der Ammoniaksynthese, beim Hydrieren verschiedener Arten von organischen Verbindungen, bei der Öltraffinierung und bei der Entschwefelung, usw. verwendet. Es wird ebenfalls in der metallurgischen Industrie  
15 und in der Halbleiterindustrie benötigt.

Weiterhin wird angenommen, daß Wasserstoffgas eine neue Energiequelle im Zusammenhang mit neuen Verbesserungen in den Treibstoffbatterientechnologien ist. Deshalb hat sich  
20 die Nachfrage nach Wasserstoffgas beträchtlich erweitert.

Übliche Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffgas umfassen eine Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen, wie verflüssigtes Petroleumgas (LPG), verflüssigtes Erdgas (LNG) und Naphtha. Gemäß den üblichen Verfahren werden  
25 Kohlenmonoxid und Kohlendioxid aus einem reformierten Gas, das Wasserstoffgas, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid enthält, und erhalten wurde durch die genannten Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffgas, entfernt. Die üblichen Verfahren haben mehrere Nachteile, die darin bestehen, daß  
30 1. der Preis der Ausgangsmaterialien, Kohlenwasserstoffe, nach dem Ölschock weiter steigt, und die Lieferung der Ausgangsmaterialien, Kohlenwasserstoffe, sehr unbeständig ist,  
2. eine Entschwefelung der Ausgangsmaterialien nötig ist,  
35 3. eine hohe Reaktionstemperatur von 800 - 1000°C zur Dampfreformierung benötigt wird, usw. Deshalb sind die üblichen Methoden für eine Wasserstoffgasproduktion in großem Maßstab geeignet, aber ungenügend für eine Wasser-

- 1 stoffgasproduktion in mittlerem oder kleinem Maßstab.

Im Gegensatz dazu hat die Wasserstoffgasproduktion durch  
Dampfreformierung von Methanol verschiedene Vorteile, die

- 5 darin bestehen, daß

1. die Reaktionstemperatur relativ gering ist,
2. die Trennung des Wasserstoffgases vom reformierten Gas  
einfach ist,

- 10 3. keine Entschwefelung benötigt wird, da das Ausgangsma-  
terial Methanol ist, usw. Das Verfahren kann auch  
leicht in Anlagen großen und kleinen Maßstabs durchgeführt  
werden, da es als Ausgangsmaterial billiges und leicht trans-  
portierbares Methanol verwendet.

- 15 Die Dampfreformierungsreaktion von Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ )  
ist seit langem bekannt, und es gibt einige Patente, die sich auf  
die Reaktion beziehen. Im allgemeinen wird die Reaktion so ausgeführt,  
daß das molare Verhältnis von Wasser zu Methanol 1,0 oder mehr beträgt.  
Die Reaktion ergibt ein Naßgas (im folgenden als Naßgas bezeichnet),  
20 das kompensierbare Komponenten, wie Methanol und Wasser, enthält, und  
ein reformiertes Gas. Nach der Reaktion wird das reformier-  
te Gas, das Wasserstoff und Kohlendioxid enthält, durch  
Kühlen aus dem Naßgas entfernt. Ein industrielles Problem  
hierbei ist die Behandlung der kondensierten Flüssigkeit.

- 25 Üblicherweise wird die kondensierte Flüssigkeit ohne Be-  
handlung, wie in Abb. 5, beseitigt oder die kondensierte  
Flüssigkeit, die durch die Dampf-Flüssigtrennungsbehandlung  
erhalten wurde, wird in das Reaktionssystem zurückgeführt,  
wie in Abb. 6, um dadurch die kondensierte Flüssigkeit

- 30 zusammen mit dem Ausgangsmaterial Methanol und Wasser  
wiederzuverwenden. Bei der ersten Verfahrensweise entsteht  
ein großes Problem aus der Sicht der Verschmutzung, da die  
kondensierte Flüssigkeit eine beträchtliche Menge an orga-  
nischen Komponenten, wie unreaktiertes Methanol und Kompo-  
35 nenten mit hohem Siedepunkt enthält. Bei der zweiten Ver-  
fahrensweise werden die Spuren an Äthanol, die in dem Aus-  
gangsmaterial Methanol enthalten sind, angereichert, da sie  
beim üblichen Reaktionsverfahren kaum umgewandelt werden.

- 1 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Dampfrefor-  
mierung von Methanol zur Verfügung zu stellen, bei dem or-  
ganische Komponenten weitgehend aus der kondensierten Flüs-  
sigkeit, die durch Trennung der gasförmigen Komponenten vom  
5 hergestellten Gas in der Dampfreformierungsreaktion von  
Methanol erhalten wurde, beseitigt sind, um dadurch Ab-  
wasser ohne Verschmutzung zu entlassen.

- Weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur  
10 Dampfreformierung von Methanol zur Verfügung zu stellen,  
bei dem organische Komponenten weitgehend aus der konden-  
sierten Flüssigkeit, die durch Trennung der gas-  
förmigen Komponenten vom hergestellten Gas in der Dampf-  
reformierungsreaktion von Methanol erhalten wurde, besei-  
15 tigt sind, um von der kondensierten Flüssigkeit, die im  
System erhalten wurde, wieder Gebrauch zu machen.

- Weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur  
Dampfreformierung von Methanol zur Verfügung zu stellen,  
20 das keine spezifische und komplexe Abwasserbehandlung für  
die kondensierte Flüssigkeit, die durch die Trennung von  
gasförmigen Komponenten vom hergestellten Gas in der  
Dampfreformierungsreaktion von Methanol erhalten wurde,  
verlangt.

25

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß ein Anstieg  
des Äthanolgehalts die Reaktionsgeschwindigkeit in der  
Dampfreformierungsreaktion von Methanol negativ beeinflusst  
und sogar bei kleinen Mengen eine negative Wirkung hat.

- 30 Infolgedessen wurde gefunden, daß die Umwandlung von Methanol  
beträchtlich sinkt, wenn Äthanol angereichert wird, und  
dies verringert in starkem Maße den Vorteil des Rückführ-  
verfahrens (recycle process).

- 35 Es wurden ebenfalls Untersuchungen durchgeführt, um die  
kondensierte Flüssigkeit, die in der Dampfreformierungs-  
reaktion von Methanol erhalten wird, verschmutzungsfrei  
oder unschädlich zum Wiedergebrauch zu machen. Als Folge

- 1 wurden ausgezeichnete Katalysatoren zur Behandlung der kondensierten Flüssigkeit gefunden.

Die Erfindung stellt ein Dampfreformierungsverfahren von  
5 Methanol zur Verfügung, worin ein reformiertes Gas, das Wasserstoffgas und Kohlendioxidgas enthält, erhalten wird durch Gasphasenreaktion von Methanol und Wasser in Gegenwart von Katalysatoren und dadurch gekennzeichnet ist, daß die kondensierte Flüssigkeit, die nach Trennung  
10 der gasförmigen Komponenten von dem Gas, das durch die Dampfreformierungsreaktion von Methanol hergestellt wurde, erhalten wurde oder eine Mischung der kondensierten Flüssigkeit mit Wasser in Kontakt gebracht wird mit solchen Katalysatoren (I), die Kupferoxid (A), Oxide wenigstens  
15 einer Art von Metallen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zink, Aluminium und Chrom (B) und Oxide der Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems (C), enthalten oder solchen Katalysatoren (II), die die Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems, aufgebracht auf Trägern, umfassen.  
20

Abb. 1 - Abb. 4 zeigen typische Beispiele des Verfahrensablaufs zur Durchführung der Dampfreformierungsreaktion von Methanol bei der vorliegenden Erfindung. Abb. 5 und 6  
25 zeigen Beispiele von üblichen Verfahrensabläufen.

Erfindungsgemäß werden z.B. folgende Katalysatoren zur katalytischen Behandlung eines Naßgases, ausgetragen aus dem Reaktor zur Dampfreformierung von Methanol, verwendet.  
30 Die katalytische Behandlung bezieht sich auf die kondensierte Flüssigkeit in der Gasphase nach der Abtrennung eines gebildeten Gases durch Kühlen. Es werden solche Katalysatoren (I) verwendet, die als aktive Komponente Kupferoxid (A), Oxide wenigstens einer Art von Metallen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Zink, Aluminium und  
35 Chrom (B) und Oxide der Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems (C) enthalten. Von diesen werden solche Kombinationen, wie Kupferoxid - Zinkoxid - Aluminiumoxid, Kupfer-



8  
oxid, Zinkoxid und Kupferoxid - Zinkoxid - Chromoxid, zu denen zu jedem von ihnen eine oder mehrere Arten eines Oxids von Kobalt, Platin und Palladium zugegeben werden, besonders bevorzugt. Alternativ werden solche Katalysatoren (II) verwendet, die das Aufbringen (supporting) von Verbindungen von Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems, wie Oxide, Hydroxide, Ammoniumsalze, Sulfate, Hydrochlorid, Phosphate, Carbonate, Nitrate und andere Salze anorganischer Säuren, Formate, Acetate, Oxalate und andere Salze organischer Säuren und Komplexe, wie Carbonyle der Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems, auf übliche Träger, wie Aktivkohle, Ziegel, Bimsstein, Diatomeenerde, Tonerde, Kieselerde, eine Mischung aus Kieselerde/Tonerde, Titanerde, Zirkonerde, natürliche und synthetische Zeolite, usw., umfassen. Von diesen sind solche Katalysatoren, wie Nickel-, Kobalt-, Platin- oder Palladiummetalle oder Verbindungen daraus, aufgebracht auf Aktivkohle, Ziegel, Diatomeenerde oder Zeolit, bevorzugt. Bei den genannten Katalysatoren sind Metallverbindungen gegenüber den reinen Metallen bevorzugt.

Die Katalysatoren (I) sollten im Atomverhältnis 1 Kupfer, 0,2 - 2, vorzugsweise 0,3 - 1,5, Zink bzw. Chrom, 0,01 - 1,5, vorzugsweise 0,04 - 1 Aluminium und 0,01 - 3, vorzugsweise 0,05 - 2 Metalle der Gruppe VIII enthalten. Die Katalysatoren (II) sollten 0,01 - 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,05 - 30 Gewichtsteile, an Metallen oder Verbindungen daraus pro 100 Gewichtsteile Träger enthalten.

Erfindungsgemäß soll das Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren nicht im einzelnen begrenzt sein, und die Katalysatoren können nur die Oxide, die Verbindungen oder die Metalle selbst, jeweils in den vorher genannten Verhältnissen, enthalten. Übliche Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren (I) umfassen z.B. (1) ein Verfahren, bei dem Pulveroxide, die getrennt hergestellt wurden, homogen gemischt werden, (2) ein Verfahren, bei dem eine Mischung von

1 Oxiden erhalten wird, wobei Alkalicarbonat oder Alkalibicarbonat zu einer wässrigen Mischung von wasserlöslichen Salzen gegeben werden, um Mitfällung zu bewirken, und anschließendes Kalzinieren an der Luft, und (3) ein Verfahren, bei dem eine Mischung von Oxiden erhalten wird, wobei  
5 ein Teil von Metalloxiden vor dem Kalzinieren zu einem Teil von Metallcoprecipitaten gegeben wird. Es werden auch übliche Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren (II) verwendet. Z.B. werden die Katalysatoren (II) hergestellt  
10 durch Eintauchen der Träger in eine wässrige Lösung der Metallverbindungen, gefolgt von Trocknen oder Kalzinieren. Die Reinheit der Verbindungen sollte nicht im einzelnen begrenzt werden, und Reagenzien erster Güte zu industriellen Chemikalien können beliebig verwendet werden.

15 Diese Katalysatoren werden vorher erhitzt zur Reduktion bei 150 bis 400°C in einer Atmosphäre eines reduzierenden Gases, wie Wasserstoffgas, Kohlenmonoxidgas oder einer Mischung davon, um die Katalysatoren zu aktivieren, oder die  
20 erhitzten Katalysatoren werden in Kontakt mit Methanol oder einer Mischung aus Methanol und Wasser gebracht, um die Katalysatoren für die Aktivierung zu reduzieren durch den Gebrauch von reduzierendem Gas, wie Wasserstoffgas oder Kohlenmonoxidgas, hergestellt durch Zersetzung von  
25 Methanol.

Erfindungsgemäß sollte das abgedampfte Gas der kondensierten Flüssigkeit bei 150 - 600 °C, vorzugsweise 200 - 450°C, und einem Druck von 50 kg/cm<sup>2</sup>G oder weniger, vorzugsweise  
30 bei normalem Druck bis 30 kg/cm<sup>2</sup>G, behandelt werden. Die Raumgeschwindigkeit des Dampfes sollte 50 - 50 000 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise 100 - 30 000 h<sup>-1</sup>, betragen. Wenn benötigt, können 0,01 - 100 Gewichtsteile Wasser zu 1 Gewichtsteil der kondensierten Flüssigkeit vor der Behandlung zu-  
35 gegeben werden.

Die so behandelte kondensierte Flüssigkeit ist Wasser, das fast keine organischen Verbindungen enthält, und deshalb

- 1 keine Verschmutzungsprobleme verursacht, wenn es als Ef-  
fluent beseitigt wird. Die behandelte, kondensierte Flüs-  
sigkeit kann auch wiederverwendet werden für die Dampf-  
reformierungsreaktion von Methanol durch Kombination mit  
5 dem Ausgangsmaterial Methanol oder einer Mischung aus  
Ausgangsmaterial Methanol und Wasser, und der Wiederge-  
brauch ist bevorzugt.

- Wenn die behandelte, kondensierte Flüssigkeit wiederver-  
10 wendet wird im Reformierungsreaktionssystem, ist es not-  
wendig, die Wassermenge anzupassen, um das Methanol-Was-  
serverhältnis auf einen vorbestimmten Wert zu bringen.  
Wenn die Dampfreformierung von Methanol kontinuierlich  
durchgeführt wird, kann deshalb ein Teil oder das Ganze  
15 einer vorbestimmten Menge des Ausgangsmaterials Wasser  
der kondensierten Flüssigkeit zugegeben  
werden. Die Dampfreformierungsreaktion von  
Methanol, die die kondensierte Flüssigkeit austrägt oder  
Wiedergebrauch macht von der behandelten, kondensierten  
20 Flüssigkeit sollte nicht im einzelnen begrenzt werden, aber  
die Reaktion wird gewöhnlich wie folgt ausgeführt.

- Bekannte Katalysatoren werden für die Dampfreformierungs-  
reaktion von Methanol verwendet. Sie umfassen z.B. Kupfer-  
25 katalysatoren, wie solche, die Kupferoxide,  
Chromoxide und Manganoxide enthalten, (JA-PS 54-11274),  
solche, die Kupfer, Zink und Aluminium enthalten (JA-OS 49-47281),  
solche, die Oxide von Kupfer, Zink, Aluminium und Thorium  
enthalten (US-PS 4 091 086), solche, die Oxide von  
30 Kupfer, Zink, Aluminium und Chrom enthalten, solche,  
die Oxide von Nickel und Aluminium (JA-OS 57-56302) ent-  
halten, und die Katalysatoren von Metallen der Gruppe VIII,  
wie Nickel, Kobalt, Eisen, Ruthenium, Rhodium, Platin oder  
Palladium, aufgebracht auf Tonerde (Nenryo Kvokai-shi vol.  
35 59, pp 40 - 47 (1980)) und einen Palladiumkatalysator,  
aufgebracht auf Tonerde (NL-PSen 6 414 748 und 6 414 753).  
Zweckmäßigerweise können auch solche Katalysatoren, die als  
aktive Komponente Kupferoxide, Zinkoxide, Aluminiumoxide

1 und Manganoxide und/oder Boroxide enthalten, verwendet werden.  
Es ist natürlich wichtig, daß die Katalysatoren durch Reduktion aktiviert werden.

5 Die Bedingungen der Dampfreformierungsreaktion von Methanol variieren mit den verwendeten Katalysatoren und können nicht absolut spezifiziert werden. Die üblichen Bedingungen sind jedoch wie folgt:

Die Reaktionstemperatur sollte 150 - 400°C, vorzugsweise  
10 180 - 350°C, betragen, das Verhältnis von Wasser zu Methanol sollte 1 - 50 Mol, vorzugsweise 1 - 20 Mol, Wasser pro Mol Methanol betragen, die Raumgeschwindigkeit des Dampfes sollte 50 - 50 000 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise 100 - 15 000 h<sup>-1</sup>, und der Reaktionsdruck sollte 50 kg/cm<sup>2</sup>G oder weniger, vorzugsweise atmosphärischer Druck bis 30 kg/cm<sup>2</sup>G, betragen.  
15 Wenn benötigt, können Wasserstoffgas, Kohlenmonoxidgas, Kohlendioxidgas oder inerte Gase, wie Stickstoffgas, in Mengen von etwa 0,1 - 5 Mol pro Mol Methanol vor der Reaktion zugefügt werden.

20

Das erfindungsgemäße reformierte Gas enthält hauptsächlich Wasserstoffgas und Kohlendioxidgas. Wenn das Kohlendioxidgas aus dem reformierten Gas durch ein konventionelles Verfahren, wie absorptionsfähige Entfernung mit einer  
25 wässrigen Natriumcarbonatlösung, einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung oder wässrigen Monoäthanolaminlösung, entfernt wird, wird eine hohe Reinheit von Wasserstoffgas erhalten.

30 Auch wenn die kondensierte Flüssigkeit nach der Behandlung für die Dampfreformierungsreaktion von Methanol wiederverwendet wird, wird kein negativer Effekt auf die Reaktion erzielt infolge von Äthanol und/oder Komponenten mit hohem Siedepunkt. Die Umwandlung von Methanol wird gewöhnlich hoch gehalten, die Beständigkeit der Katalysatoren wird vergrößert  
35 und das Verfahren verursacht keine Verschmutzung. Deshalb hat das erfindungsgemäße Verfahren einen beträchtlich gesteigerten industriellen Wert.

14.02.64

12  
9

3405217

- 1 Die vorliegenden Beispiele erläutern die Erfindung.  
Die Katalysatoren zur Behandlung der kondensierten Flüssig-  
keit, die in den Beispielen und den Vergleichsbeispielen  
verwendet wurden, wurden nach folgenden Herstellungsver-  
5 fahren hergestellt:

Herstellungsverfahren A

- Eine wässrige Lösung, in der wasserlösliche Salze oder  
die in der Tabelle gezeigten Salze außer Aluminium in  
Wasser gelöst wurden, bzw. eine wässrige Alkalicarbonatlö-  
10 sung wurden auf 73°C erhitzt und zum Vermischen ausreichend umge-  
rührt, um ein Coprecipitat zu erhalten. Dieses Coprecipitat wurde  
wurde durch Filtern getrennt, gewaschen und mit Ton-  
erde-Sol (alumina sol) bei vorbestimmtem Gewichtsprozent gemischt.  
Eine Mischung einer daraus erhaltenen vorbestimmten Zu-  
15 sammensetzung wurde bei 75°C getrocknet und weiterkalziniert  
bei 400°C in einem Luftstrom. Das so kalzinierte Produkt  
wurde in Tabletten granuliert.

Herstellungsverfahren B

- 20 Eine wässrige Lösung, in der alle wasserlöslichen Salze  
der Tabelle in Wasser gelöst wurden, bzw. eine wässrige  
Alkalicarbonatlösung wurden auf 73°C erhitzt und zum  
Mischen ausreichend umgerührt, um ein Coprecipitat zu er-  
halten. Dieses Coprecipitat wurde durch Filtern getrennt,  
25 gewaschen, bei 75°C getrocknet und bei 400°C in dem Luft-  
strom kalziniert. Das so kalzinierte Produkt wurde in  
Tabletten granuliert.

Herstellungsverfahren C

- 30 Metallische Oxide eines vorbestimmten Zusammensetzungsver-  
hältnisses wurden einheitlich gemischt. Die daraus erhal-  
tene Mischung wurde bei 70°C getrocknet, bei 400°C in dem  
Luftstrom kalziniert und danach in Tabletten granuliert.

35 Herstellungsverfahren D

Ein Träger wurde in eine wässrige Lösung von metallischen  
Verbindungen mit vorbestimmten Konzentrationen getaucht,  
bzw., wie in der Tabelle gezeigt. Danach wurde der größte

14.02.04

13

10

3405217

1 Teil der Feuchtigkeit daraus abgedampft unter reduziertem Druck, und anschließend wurde bei 75°C getrocknet und bei 400°C kalziniert.

5 Herstellungsverfahren E.

Das gesamte Verfahren wie in Herstellungsverfahren D wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß die Kalzinierung bei 400°C nicht durchgeführt wurde.

10

15

20

25

30

35

Beispiel	Für die erfindungsgemäße Behandlung gebrauchte Katalysatoren (im Atomverhältnis)	Herstellungs- verfahren	Materialien			
1	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO (1:0.75:0.25:0.125)		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Tonerde-Sol
2	PtO <sub>2</sub> (2 Gew.-%) aufgetragen auf Aktivkohle		H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Aktivkohle	-	-
3	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO (1:0.75:0.25:0.125)		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Tonerde-Sol
4	Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO (1:0.75:0.25:0.125)		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Tonerde-Sol
5	Diatomeenerde 20 Gew.-% NiO tragend		NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Diatomeenerde	-	-
6	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CoO (1:0.75:0.25:0.125)		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Tonerde-Sol
7	CuO-ZnO-NiO (1:1:1)		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-
8	CuO-ZnO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PtO <sub>2</sub> (1:0.75:0.5:0.05)		Cu <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

Beispiel	Für die erfindungsgemäße Behandlung gebrauchte Katalysatoren (im Atomverhältnis)	Herstellungs- verfahren	Materialien			
9	$\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-OsO}_4$ (1:0.5:0.15)	C	CuO	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{OsO}_4$	-
10	$\text{CuO-AL}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$ (1:0.1:0.05)	B	$\text{Cu(NO}_3)_2$	$\text{NaAlO}_4$	$\text{RuCl}_3$	-
11	Aktivkohle 5 Gew.-% $\text{Pd(CH}_3\text{COO)}_2$ tragend	E	$\text{Pd(CH}_3\text{COO)}_2$	Aktivkohle	-	-
12	Zeolit 1 Gew.-% $\text{Rh(NO}_3)_2$ tragend	E	$\text{Rh(NO}_3)_2$	Zeolit	-	-
13	$\text{CuO-ZnO-AL}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ (1:1:0.5:0.5)	A	$\text{Cu(NO}_3)_2$	$\text{Zn(NO}_3)_2$	$\text{Ni(NO}_3)_2$	Tonerde-Sol
14	$\text{CuO-ZnO-AL}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ (1:1.5:0.7:1.0)	A	$\text{Cu}_2\text{O}_4$	$\text{ZnC}_2\text{O}_4$	$\text{NiC}_2\text{O}_4$	Tonerde-Sol
15	$\text{CuO-ZnO-AL}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ (1:0.5:0.35:0.2)	A	$\text{Cu(NO}_3)_2$	$\text{Zn(NO}_3)_2$	$\text{Ni(NO}_3)_2$	Tonerde-Sol



14.12.74

16  
13

3405217

1 Beispiel 1

Gemäß dem Verfahrensablauf nach Abb. 1 wurde der folgende Arbeitsgang durchgeführt:

5 10 l eines  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Katalysators

(Atomverhältnis: 1 : 0.75 : 0.1 : 0.013,

Herstellungsverfahren A)

wurden in einen Reaktor (1) als Katalysator zur Verwendung in der Dampfreformierung von Methanol eingetragen. Eben-

10 falls wurden

2.5 l eines  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ -Katalysators

(Atomverhältnis 1 : 0.75 : 0.25 : 0.125)

in einen Reaktor (2) als Katalysator zur Verwendung in der Behandlung der kondensierten Flüssigkeit eingetragen.

15 Dann wurde Dampf, enthaltend 5 Gew.-%  $\text{H}_2$ -Gas, durch die Katalysatorschichten bei  $200^\circ\text{C}$  über zwölf Stunden durchgeführt, um die Reduktion der Katalysatoren durchzuführen.

Nach Ende der Katalysatorreduktion wurde Methanol, enthaltend 0.0045 Gew.-% Äthanol, bei einer Geschwindigkeit

20 von 8.68 kg/h durch eine Leitung (7) zugeführt, und  $\text{H}_2\text{O}$  wurde bei einer Geschwindigkeit von 9.77 kg/h durch eine

Leitung (8) einem Verdampfer (4) zugeführt, und beide wurden in gasförmiger Form in den Reaktor (1) eingegeben.

Die Dampfreformierungsreaktion wurde im Reaktor (1) bei

25 solchen Bedingungen, wie einem Druck von  $10 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ , einer Temperatur von  $265^\circ\text{C}$ , einem Wasser-/Methanolverhältnis

(am Einlaß des Reaktors, dasselbe ist im folgenden anwendbar) von 2.0 und einer Gasraumgeschwindigkeit (am Einlaß

30 des Reaktors, dasselbe ist im folgenden anwendbar) von  $1821 \text{ h}^{-1}$ , durchgeführt. Dann wurden 99,0 % des in den Reaktor (1) zugeführten Methanols umgewandelt. Das Naßgas aus dem

Reaktor (1) wurde in einem Kondensor (6) gekühlt und in ein reformiertes Gas und eine kondensierte Flüssigkeit in einem

35 Dampf-Flüssigkeitsseparator (3) getrennt. Das reformierte Gas wurde durch eine Leitung (11), bzw. die kondensierte Flüssigkeit wurde durch eine Leitung (12), herausgeführt.

Hier betrug die Menge des herausgeführten reformierten Gases  $23.88 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , und die Zusammensetzung betrug 74.84

1 Vol-%  $H_2$ , 23.45 Vol-%  $CO_2$ , 0.81 Vol-% CO und  
Spuren an  $CH_4$ .

Als nächstes wurden 5.02 kg/h der gewonnenen, kondensierten Flüssigkeit in einem Verdampfer (5) verdampft und in einen Reaktor (2) zur Behandlung eingeführt. Die Behandlung wurde in dem Reaktor (2) bei  $325^\circ C$  und  $10 \text{ kg/cm}^2 G$  und einer Gasraumgeschwindigkeit von  $2400 \text{ h}^{-1}$  durchgeführt. Die durch eine Leitung (13) ausgetragene Flüssigkeit bestand weitgehend alleine aus Wasser, enthaltend weitgehend kein Methanol, Äthanol und Komponenten mit hohem Siedepunkt.

#### Vergleichsbeispiel 1

15 Der Arbeitsgang wurde gemäß einem üblichen Verfahrensablauf nach Abb. 5 durchgeführt. Das Verfahrensflißschema nach Abb. 5 unterscheidet sich von Abb. 1 dadurch, daß die kondensierte Flüssigkeit aus dem Dampf-Flüssig-Separator (3) ohne Behandlung beseitigt wird. Die Dampfreformierungsreaktion von Methanol im Reaktor (1) wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die kondensierte Flüssigkeit (5.02 kg/h), ausgetragen aus dem Dampf-Flüssig-Separator (3), enthielt 1.73 Gew.-% Methanol, 0.078 Gew.-% Äthanol und 0.001 Gew.-% an Komponenten mit hohem Siedepunkt -  
25 der Rest war Wasser.

#### Beispiel 2

Der Arbeitsgang wurde gemäß dem Verfahrensflißschema nach Abb. 1 durchgeführt.

30 10 l eines  $CuO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3$ -Katalysators,

ähnlich wie in Beispiel 1, wurden in den Reaktor (1) eingetragen, und 3 l eines Katalysators von  $PtO_2$  (2 Gew.-%), aufgebracht auf Aktivkohle, wurden in den Reaktor (2) eingetragen. Die Reduktion der Katalysatoren wurde in den Reaktoren jeweils mit einem Dampf-Fluß, enthaltend 5 Gew.-%  $H_2$ -Gas, bei  $200^\circ C$  für zwölf Stunden durchgeführt. Methanol, enthaltend 0.080 Gew.-% Äthanol, wurde durch die Leitung

1 (7) bei einer Geschwindigkeit von 8.52 kg/h eingegeben,  
H<sub>2</sub>O wurde durch die Leitung (8) bei einer Geschwindigkeit  
von 9.58 kg/h in den Verdampfer (4) eingegeben, und ein methanol-was-  
sergemischter Dampf wurde in den Reaktor (1) zugeführt. Der  
5 Reaktor (1) wurde bei einem Druck von 10 kg/cm<sup>2</sup>G, einer  
Temperatur von 265°C, einem Wasser-/Methanolverhältnis von  
2.0 und einer Gasraumgeschwindigkeit von 1 787 h<sup>-1</sup> betrie-  
ben. Als Ergebnis waren 90.6 % des zugeführten Methanols  
umgewandelt. Die Menge des durch die Leitung (11) ausge-  
10 führten, reformierten Gases betrug 21,47 Nm<sup>3</sup>/h mit einer  
Zusammensetzung von 74.87 Vol-% H<sub>2</sub>, 24.43 Vol-% CO<sub>2</sub>, 0.70  
Vol-% CO und Spuren an CH<sub>4</sub>. Die kondensierte Flüssigkeit  
wurde durch die Leitung (12) in den Verdampfer (5) einge-  
geben, und der Dampf wurde dem Reaktor (2) zugeführt. Im  
15 Reaktor (2) wurde die Behandlung bei einem Druck von  
10 kg/cm<sup>2</sup>G, einer Temperatur von 361°C und einer Gasraumge-  
schwindigkeit von 2 300 h<sup>-1</sup> durchgeführt. Die durch die  
Leitung (13) ausgetragene Flüssigkeit bestand weitgehend  
aus Wasser. Es wurde weitgehend keine Anwesenheit von Me-  
20 thanol, Äthanol und Komponenten mit hohem Siedepunkt fest-  
gestellt.

#### Vergleichsbeispiel 2

Die Dampfreformierungsreaktion von Methanol wurde gemäß  
25 dem Verfahrensfließschema nach Abb. 5 in ähnlicher Weise  
wie in Beispiel 2 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die  
kondensierte Flüssigkeit nicht behandelt wurde. Die durch  
die Leitung (12) ausgetragene, kondensierte Flüssigkeit  
enthielt 13.23 Gew.-% unreaktiertes Methanol, 0.090 Gew.-%  
30 Äthanol und 0.0098 Gew.-% an Komponenten mit hohem Siede-  
punkt, und der Rest war Wasser.

#### Beispiel 3

Der Arbeitsgang wurde gemäß dem Recycle-Verfahren nach  
35 Abb. 2 durchgeführt.

2 l eines CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-Katalysators  
(Atomverhältnis 1 : 0.75 : 0.25 : 0.125)

1 wurde in einen Reaktor (2) eingetragen, und

10 l CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators

(Atomverhältnis 1 : 0.4 : 0.2,

Herstellungsverfahren B)

5 wurde in einen Reaktor (1) eingetragen. Die Reduktion der jeweiligen Katalysatoren wurde mit N<sub>2</sub>-Gas, enthaltend

5 Vol-% H<sub>2</sub>-Gas, bei 200°C über acht Stunden durchgeführt.

Dann wurde Methanol, enthaltend 0.0051 Gew.-% Äthanol, bei einer Geschwindigkeit von 8.61 kg/h durch eine Leitung (7)

10 in einen Verdampfer (4) eingegeben, und H<sub>2</sub>O wurde bei einer Geschwindigkeit von 4.84 kg/h durch eine Leitung (8) in den Verdampfer (4) eingegeben. Ein gemischter Dampf aus Methanol und Wasser, verdampft in dem Verdampfer (4), wurde mit einem Naßgas aus Reaktor (2) in den Reaktor (1) eingeführt.

15 Im Reaktor (1) wurde die Reaktion bei einem Druck von 10 kg/cm<sup>2</sup>G, einer Temperatur von 265°C, einer Gasraumgeschwindigkeit von 1 800 h<sup>-1</sup> und einem Wasser-/Methanolverhältnis (molares Verhältnis) von 2.0 durchgeführt. Das Naßgas aus dem Reaktor (1) wurde in einem Kondensor (6)

20 gekühlt und in ein reformiertes Gas und eine kondensierte Flüssigkeit getrennt. Die kondensierte Flüssigkeit (4.96 kg/h) wurde durch eine Leitung (12) in einen Verdampfer (5) zur Verdampfung geleitet, und der Dampf wurde in den

Reaktor (2) eingegeben. Im Reaktor (2) wurde die Behandlung bei einem Druck von 10 kg/cm<sup>2</sup>G, einer Temperatur von 350°C und einer Gasraumgeschwindigkeit von 3 000 h<sup>-1</sup> durchgeführt. Das Naßgas aus Reaktor (2) wurde mit Ausgangsdampf von Methanol und Wasser in den Reaktor (1) eingeführt zur Verwendung in der Dampfreformierungsreaktion von Methanol. Das

30 genannte Recycle-Verfahren wurde kontinuierlich über eine lange Zeit in einem stationären Zustand betrieben. Im stationären Zustand betrug die Umwandlung des in den Reaktor (2) zugeführten Methanols 99.1 %, und die Menge des durch die Leitung (1) ausgeführten, reformierten Gases

35 war 24.04 Nm<sup>3</sup>/h. Die Zusammensetzung des reformierten Gases betrug 74.84 Vol-% H<sub>2</sub>, 24.32 Vol-% CO<sub>2</sub>, 0.83 Vol-% CO und 0.01 Vol-% CH<sub>4</sub>. Das Naßgas aus dem Reaktor (2) enthielt weitgehend keine Verbindungen mit hohem Siedepunkt.

## 1 Vergleichsbeispiel 3

Die Dampfreformierungsreaktion von Methanol wurde gemäß einem üblichen Recycle-Verfahren, das kein Verfahren mit Behandlung der kondensierten Flüssigkeit wie in Abb. 6 beinhaltet, in vollständig ähnlicher Weise wie in Beispiel 3 durchgeführt. Die kondensierte Flüssigkeit wurde mit Ausgangsmaterial Methanol und Wasser in einen Reaktor (1) geleitet, ohne irgendeine Behandlung zu erfahren. Mit Fortschreiten des Arbeitsganges stiegen die Gehalte an Methanol, Äthanol und anderen Verbindungen mit hohem Siedepunkt an und erreichten konstante Werte. In einem stationären Zustand betrug die Umwandlung des in den Reaktor (1) zugeführten Methanols 86.7 %, und die Menge an reformiertem Gas betrug 20.36 Nm<sup>3</sup>/h. Die Zusammensetzung des reformierten Gases war 74.38 Vol-% H<sub>2</sub>, 25.02 Vol-% CO<sub>2</sub>, 0,60 Vol-% CO und Spuren an CH<sub>4</sub>. Der Äthanolgehalt der kondensierten Flüssigkeit betrug 0.0684 Gew.-%.

## Beispiel 4

Der Arbeitsgang wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 3 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß Methanol, enthaltend 0.081 Gew.-% Äthanol, als Ausgangsmethanol verwendet wurde, und die Reaktion wurde bei 340°C und einer Gasraumgeschwindigkeit von 2 000 h<sup>-1</sup> in dem Reaktor (2) durchgeführt. Die Umwandlung des in den Reaktor (1) zugeführten Methanols betrug 90.6 %. Die Menge an reformiertem Gas war 24.06 Nm<sup>3</sup>/h. Die Zusammensetzung des reformierten Gases betrug 74.86 Vol-% H<sub>2</sub>, 24.37 Vol-% CO<sub>2</sub>, 0.77 Vol.-% CO und 0.02 Vol-% CH<sub>4</sub>. Das Naßgas aus dem Reaktor (2) enthielt ebenfalls weitgehend kein Äthanol und keine Verbindungen mit hohem Siedepunkt.

## Vergleichsbeispiel 4

Der Arbeitsgang wurde gemäß einem üblichen Verfahren nach Abb. 6 in ähnlicher Weise wie die Dampfreformierungsreaktion von Methanol in Beispiel 4 durchgeführt. In einer stationären Phase betrug die Umwandlung des in den Reaktor (1) zugeführten Methanols 62,1 % und die Menge an reformiertem Gas betrug 20.36 Nm<sup>3</sup>/h. Die Zusammensetzung des reformierten Gases war 74.38 Vol-% H<sub>2</sub>, 25.02 Vol-% CO<sub>2</sub>, 0,60 Vol-% CO und Spuren an CH<sub>4</sub>. Der Äthanolgehalt der kondensierten Flüssigkeit betrug 0.0684 Gew.-%.

1 miertem Gas betrug  $14.76 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . Die Zusammensetzung des  
reformierten Gases war 74.56 Vol-%  $\text{H}_2$ , 25.00 Vol-%  $\text{CO}_2$ ,  
0.44 Vol-% CO und Spuren an  $\text{CH}_4$ . Ebenfalls waren 0.263  
Gew-% Äthanol und 0.109 Gew-% an Verbindungen mit hohem  
5 Siedepunkt in der kondensierten Flüssigkeit vorhanden.

#### Beispiel 5

Der Arbeitsgang wurde gemäß dem Verfahrensfließschema nach  
Abb. 3 durchgeführt.

10 3 ml eines Katalysators, der Diatomeenerde,  
tragend 20 Gew-% NiO, umfaßt, wurde in einen Reaktor (2)  
eingetragen, und

15 10 ml eines  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators  
(Atomverhältnis 1.0 : 0.75 : 0.25,  
Herstellungsverfahren B)

wurde in einen Reaktor (1) eingetragen. Diese Katalysatoren  
wurden unter Verwendung eines Mischgases  $\text{N}_2\text{-H}_2$  reduziert.  
Methanol, enthaltend 0.0396 Gew-% Äthanol, wurde bei einer  
20 Geschwindigkeit von 6.86 g/h durch eine Leitung (7) zuge-  
führt. Methanoldampf wurde unter Druck mit dem Naßgas aus  
dem Reaktor (2) in den Reaktor (1) eingegeben. In dem Reak-  
tor (1) wurde der Arbeitsgang bei einem Druck von  
15  $\text{kg/cm}^2\text{G}$  und einer Temperatur von  $265^\circ\text{C}$  durchgeführt,  
25 die Gasraumgeschwindigkeit wurde bei  $1\,400 \text{ h}^{-1}$  gesteuert  
und das Wasser-/Methanolverhältnis betrug 2.0. Das Naßgas  
aus dem Reaktor (1) wurde in einem Kondensor (6) gekühlt  
und in ein reformiertes Gas und eine kondensierte Flüssig-  
keit in einem Dampf-Flüssigseparator (3) getrennt. Die kon-  
30 densierte Flüssigkeit wurde mit durch eine Leitung  
(8) neu zugeführtem  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3.76 \text{ g/h}$ ) in einen Verdampfer (5)  
geleitet, und der Dampf wurde in den Reaktor (2) durch eine  
Leitung (13) eingeführt. Arbeitsbedingungen in dem Reaktor  
(2) waren ein Druck von 15  $\text{kg/cm}^2\text{G}$ , eine Temperatur von  
35  $280^\circ\text{C}$  und eine Gasraumgeschwindigkeit von  $3\,270 \text{ h}^{-1}$ . In  
einer stationären Phase betrug die Menge an reformiertem  
Gas 18.45  $\text{Nm}^3/\text{h}$ , und die Gaszusammensetzung war 74.75 Vol-%  
 $\text{H}_2$ , 24.37 Vol-%  $\text{CO}_2$ , 0.87 Vol-% CO und 0.01 Vol-%  $\text{CH}_4$ .

- 1 Die Umwandlung des in den Reaktor (1) zugeführten Methanols betrug 95.2 %. Es waren ebenfalls weitgehend kein Äthanol oder Verbindungen mit hohem Siedepunkt in dem Naßgas aus dem Reaktor (2) zugegen, und das Naßgas bestand weitgehend  
5 aus Wasser.

#### Vergleichsbeispiel 5

- Die Dampfreformierungsreaktion von Methanol wurde gemäß dem Verfahrensflißschema nach Abb. 6 in ähnlicher Weise wie  
10 die im Reaktor (1) von Beispiel 5 durchgeführt. In einem stationären Zustand betrug die Umwandlung des in den Reaktor (1) zugeführten Methanols 70.5 %. Die Menge an erzeugtem, reformiertem Gas betrug 12.88 Nl/h. Die Zusammensetzung des reformierten Gases war 74.62 Vol-%  $H_2$ , 24.98  
15 Vol-%  $CO_2$ , 0.52 Vol-% CO und Spuren an  $CH_4$ . Es waren ebenfalls 0.141 Gew-% Äthanol und 0.064 Gew-% an Komponenten mit hohem Siedepunkt in der rückgeführten, kondensierten Flüssigkeit vorhanden.

#### 20 Beispiel 6

- Es wurde der Arbeitsgang gemäß dem Verfahrensflißschema nach Abb. 4 durchgeführt. In Abb. 4 sind ein Reaktor (1) und ein Reaktor (2) vertikal in einem Körper mit einem Loch verbunden, und das Ausgangsmaterial Methanol und  
25 Wasser werden von oben dem Reaktor (1) zugeführt. In den Reaktor (2) wurden

2,5 ml eines  $CuO-ZnO-Al_2O_3-CoO$ -Katalysators  
(Atomverhältnis 1 : 0.75 : 0.25 : 0.125)

- 30 eingetragen, und

10 ml eines  $CuO-ZnO-Cr_2O_3$ -Katalysators  
(Atomverhältnis 1.0 : 1.0 : 0.5,  
Herstellungsverfahren B),

- beschrieben in der japanischen Patentschrift 49-37708, wurden in  
35 den Reaktor (1) eingetragen. Nach der Reduktion der Katalysatoren wurde Methanol, enthaltend 0.0048 Gew-% Äthanol, bei einer Geschwindigkeit von 6.69 g/h durch eine Leitung (7) in einen Verdampfer (4) eingegeben, und Wasser wurde

1 ebenfalls bei einer Geschwindigkeit von 3.77 g/h durch  
eine Leitung (8) in den Verdampfer (4) eingegeben. Das  
in dem Verdampfer (4) erzeugte Mischgas aus Methanol und  
Wasser wurde von unten mit dem Gas aus dem Reaktor (2) in  
5 den Reaktor (1) zugeführt. Das aus dem Reaktor (1) ausge-  
tragene Naßgas wurde in einem Kondensor (6) gekühlt und in  
ein reformiertes Gas und eine kondensierte Flüssigkeit in  
einem Dampf-Flüssig-Separator (3) getrennt. Das reformierte  
Gas wurde durch eine Leitung (11) herausgeführt. Die aus  
10 dem Dampf-Flüssig-Separator durch eine Leitung (12) heraus-  
geführte, kondensierte Flüssigkeit wurde in einen Verdamp-  
fer (5) geleitet, und der erzeugte Dampf wurde in den Reak-  
tor (2) eingeführt. Der Reaktor (1) wurde bei atmosphäri-  
schen Druck und  $340^{\circ}\text{C}$  betrieben. Die Gasraumgeschwindigkeit  
15 betrug  $1\,400\text{ h}^{-1}$ , und das Wasser-/Methanolverhältnis betrug  
2.0. Der Reaktor (2) wurde bei atmosphärischen Druck bei  
 $340^{\circ}\text{C}$  betrieben, und die Raumgeschwindigkeit des passieren-  
den Gases betrug  $1\,900\text{ h}^{-1}$ . In einem stationären Zustand  
betrug die Menge des herausgeführten, reformierten Gases  
20  $18.51\text{ Nm}^3/\text{h}$  und bestand aus 74.71 Vol-%  $\text{H}_2$ , 24.13 Vol-%  
 $\text{CO}_2$ , 1.12 Vol-%  $\text{CO}$  und 0.02 Vol-%  $\text{CH}_4$ .

#### Beispiele 7 - 12

Der Arbeitsgang wurde in ähnlicher Weise wie der in Bei-  
25 spiel 5 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Temperatur  
der Katalysatoren variiert wurde in dem Reaktor (2).



24  
2

3405217

Beispiel	Temperatur in Reaktor 2 (°C)	Ergebnisse					
		Methanol- umwandlung in Reaktor 1 (%)	erzeugte Menge (NL/h)	Reformiertes Gas			
				Zusammensetzung (Vol-%)			
				H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
7	265	94.8	18.47	74.77	24.69	0.53	0.01
8	300	93.5	18.46	74.76	24.37	0.86	0.01
9	350	93.6	18.47	74.62	24.41	0.95	0.02
10	340	94.5	18.61	74.84	24.72	0.42	0.02
11	290	96.2	18.69	74.96	24.13	0.90	0.01
12	270	98.3	18.50	74.70	24.90	0.39	0.01

14.02.84

25  
22

3405217

1 Beispiel 13

Gemäß dem Verfahrensfließschema nach Abb. 1 wurden

1 l eines  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Katalysators

(Atomverhältnis 1 : 0.75 : 0.1 : 0.013,

5 Herstellungsverfahren A)

in den Reaktor (1) eingetragen, und

1.2 l eines  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ -Katalysators

(Atomverhältnis 1 : 1 : 0.5 : 0.5)

10

15

20

25

30

35

1 wurden in den Reaktor (2) eingetragen, um Methanol zu re-  
formieren bzw. die kondensierte Flüssigkeit zu behandeln.  
Dann wurde die Reduktion der Katalysatoren durchgeführt  
unter Verwendung von Dampf, enthaltend 5 Vol.-%  $H_2$ -Gas,  
5 bei 200°C über zwölf Stunden. Dann wurde Methanol, enthal-  
tend 0,08 Gew.-% Äthanol, bei einer Geschwindigkeit von  
78 g/h durch die Leitung (7) in den Verdampfer (4) einge-  
geben, und Wasser wurde bei einer Geschwindigkeit von  
439 g/h durch die Leitung (8) in den Verdampfer (4) einge-  
10 geben. Der Methanol-Wasser gemischte, erzeugte Dampf wurde  
in den Reaktor (1) zugeführt. Der Reaktor (1) wurde bei  
atmosphärischem Druck, 240°C, einer Gasraumgeschwindigkeit  
von 600  $h^{-1}$  und einem Wasser-Methanol-Verhältnis von 10  
betrieben. Als Ergebnis wurden 99,5 % des zugeführten Me-  
15 thanols umgewandelt. Die Menge des durch die Leitung (11) ausge-  
führten, reformierten Gases betrug 217,3  $Nl/h$  mit einer  
Zusammensetzung von 75,02 Vol.-%  $H_2$ , 24,93 Vol.-%  $CO_2$ ,  
0,05 Vol.-%  $CO$  und Spuren an  $CH_4$ . Die kondensierte Flüssig-  
keit wurde durch die Leitung (12) in den Verdampfer (5)  
20 eingeführt, und der erzeugte Dampf wurde in den Reaktor  
(2) zugeführt. Der Reaktor (2) wurde bei atmosphärischem  
Druck, 250°C und einer Gasraumgeschwindigkeit von 400  $h^{-1}$   
betrieben. Methanol, Äthanol und Komponenten mit hohem  
Siedepunkt wurden nur unwesentlich in der durch die Leitung  
25 (13) ausgetragenen Flüssigkeit festgestellt.

#### Vergleichsbeispiel 6

30 Gemäß dem Verfahrensfließschema nach Abb. 5 wurde der Ar-  
beitsgang in ähnlicher Weise wie der in Beispiel 13 durch-  
geführt, mit der Ausnahme, daß die kondensierte Flüssig-  
keit nicht behandelt wurde. Die durch die Leitung (12)  
ausgetragene kondensierte Flüssigkeit enthielt 0,1 Gew.-%  
unreagiertes Methanol, 0,076 Gew.-% Äthanol, 0,008 Gew.-%  
35 an Verbindungen mit hohem Siedepunkt, und der Rest war  
Wasser.

# 1 Beispiel 14

Gemäß dem Verfahrensfließschema nach Abb. 2 wurden 1 Liter  
eines Methanol-Reformierungskatalysators vom Typ CuO-ZnO-  
5  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Atomverhältnis 1: 0.5 : 0.5 Herstellungsverfahren B),  
hergestellt gem. dem Verfahren der japanischen Patent-  
schrift 49-37708, in den Reaktor (1) und 67 ml  
eines CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -NiO-Katalysators (1 : 1.5 : 0.7 : 1) zur Be-  
handlung der kondensierten Flüssigkeit in den Reaktor (2)  
10 eingetragen. Als Ausgangsmaterial wurde Methanol, enthal-  
tend 0,0056 Gew.-% Äthanol, verwendet. Der Reaktor (1)  
wurde bei einem Druck von 30 kg/cm<sup>2</sup>G, einer Temperatur von  
400°C, einer Gasraumgeschwindigkeit von 5013 h<sup>-1</sup> und einem  
molaren Verhältnis Wasser-Methanol von 1,0 betrieben, und  
15 der Reaktor (2) wurde bei 20 kg/cm<sup>2</sup>G, 380°C betrieben.  
In einem stationären Zustand wurden die folgenden Ergeb-  
nisse erhalten. Wenn Methanol bei einer Geschwindigkeit  
von 3,59 kg/h durch die Leitung (7) und Wasser bei einer  
Geschwindigkeit von 2,02 kg/h durch die Leitung (8) zuge-  
20 geben wurden und die Gasraumgeschwindigkeit in dem Reaktor  
(2) bei 9905 h<sup>-1</sup> gesteuert wurde, betrug die Umwandlung  
des in den Reaktor (1) zugeführten Methanols 98,8 %. Die  
Menge des erzeugten reformierten Gases betrug 9,29 Nm<sup>3</sup>/h mit einer Zu-  
sammensetzung von 73,33 Vol.-% H<sub>2</sub>, 20,00 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 6,66  
25 Vol.-% CO und 0,01 Vol.-% CH<sub>4</sub>. Das aus dem Reaktor (2) aus-  
getragene Naßgas enthielt weitgehend kein Methanol,  
Äthanol und Verbindungen mit hohem Siedepunkt.

## Vergleichsbeispiel 7

30 Gemäß dem Verfahren nach Abb. 6 wurde die Dampfreformierungs-  
reaktion von Methanol unter vollständig ähnlichen Bedin-  
gungen wie denen in Beispiel 14 durchgeführt, mit der Aus-  
nahme, daß die kondensierte Flüssigkeit direkt in den  
Reaktor (1) mit dem Ausgangsmaterial Methanol und Wasser  
35 zugeführt wurde. In einem stationären Zustand betrug die  
Umwandlung des in den Reaktor (1) zugeführten Methanols

1 79,8 %. Das reformierte Gas belief sich auf 7,34 Nm<sup>3</sup>/h  
mit einer Zusammensetzung von 72,75 Vol.-% H<sub>2</sub>, 21,03 Vol.-%  
CO<sub>2</sub>, 6,21 Vol.-% CO und 0,01 Vol.-% CH<sub>4</sub>. Der Äthanolgehalt  
in der kondensierten Flüssigkeit betrug 0,111 Gew.-%.

5

#### Beispiel 15

Der Arbeitsgang wurde in einer ähnlichen Weise wie der in  
Beispiel 13 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 2,8 l eines  
CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-Katalysators (Atomverhältnis 1 : 0,5 : 0,35  
: 0,2) in dem Reaktor (2) verwendet wurde, daß Methanol,  
enthaltend 0,021 Gew.-% Äthanol als Ausgangsmaterial ver-  
wendet wurde, daß der Reaktor (1) bei 5 kg/cm<sup>2</sup>G, 280°C,  
einer Gasraumgeschwindigkeit von 10 112 h<sup>-1</sup> und einem  
molaren Wasser-Methanol-Verhältnis von 5,0 betrieben wurde  
und daß der Reaktor (2) bei 15 kg/cm<sup>2</sup>G und 300°C betrie-  
ben wurde. Als Ergebnis betrug die Umwandlung des in den  
Reaktor (1) zugeführten Methanols 96,9 % in einer statio-  
nären Phase bei einer Methanolzufuhrgeschwindigkeit von  
2,41 kg/h, einer Wasserzufuhrgeschwindigkeit von 1,36 kg/h  
und einer Gasraumgeschwindigkeit von 2 450 h<sup>-1</sup> in dem Reaktor  
(2). Die Menge an reformiertem Gas betrug 6,54 Nm<sup>3</sup>/h mit  
einer Zusammensetzung von 75,02 Vol.-% H<sub>2</sub>, 24,79 Vol.-%  
CO<sub>2</sub>, 0,19 Vol.-% CO und Spuren an CH<sub>4</sub>.

25

#### Vergleichsbeispiel 8

Gemäß Abb. 6 wurde die Dampfreformierungsreaktion von  
Methanol unter ähnlichen Bedingungen wie denen in Beispiel  
15 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die kondensierte  
Flüssigkeit direkt vom Gas-Flüssigseparator (3) in den  
Reaktor (1) ohne Behandlung zugeführt wurde. Die Umwand-  
lung des in den Reaktor (1) zugeführten Methanols betrug  
82,3 %. Die Menge an reformiertem Gas betrug 5,45 Nm<sup>3</sup>/h  
mit einer Zusammensetzung von 74,57 Vol.-% H<sub>2</sub>, 25,21 Vol.-%  
CO<sub>2</sub>, 0,22 Vol.-% CO und Spuren von CH<sub>4</sub>. Es wurden eben-  
falls 0,085 Gew.-% Äthanol in der kondensierten Flüssigkeit  
zurückgehalten.

Abb. 1

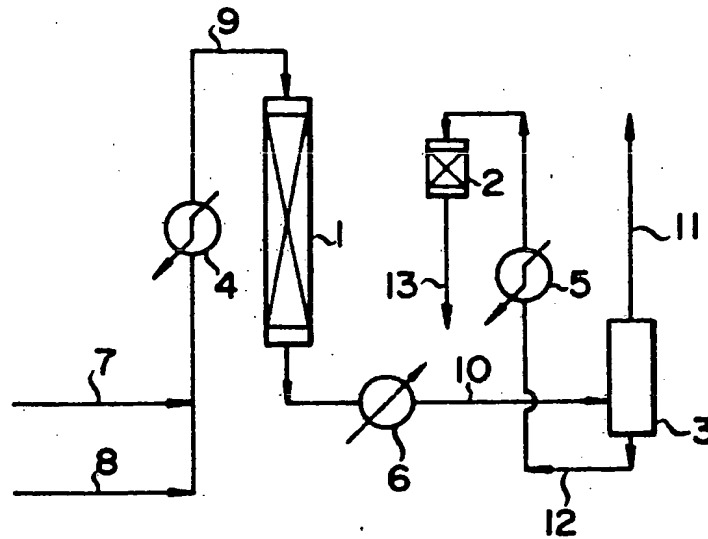


Abb. 2

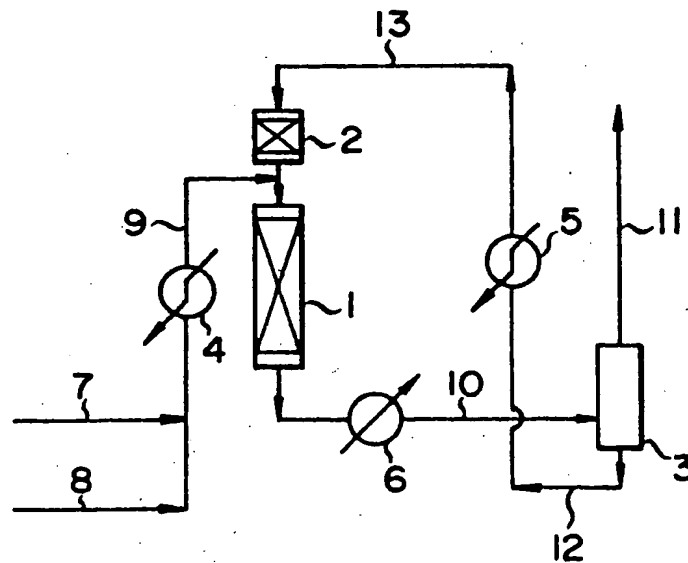


Abb. 3

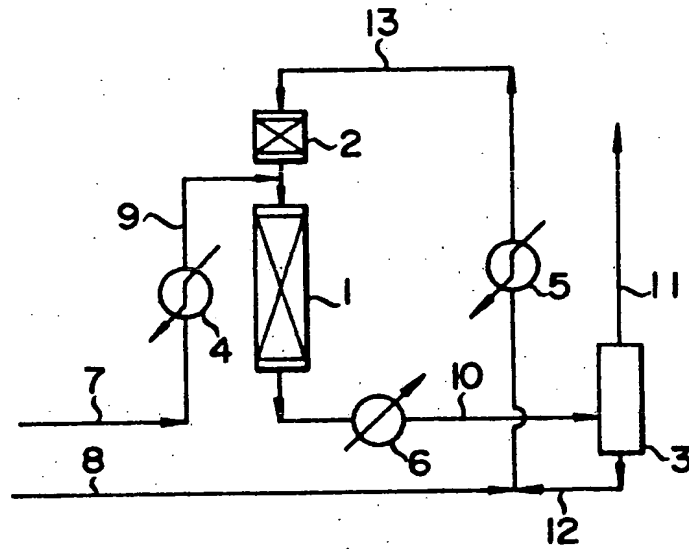
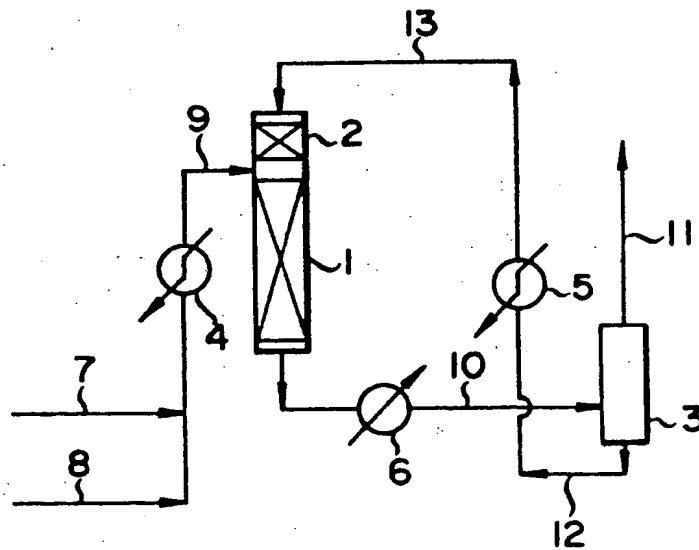


Abb. 4



14-0084

3405217

- 30 -

Abb. 5

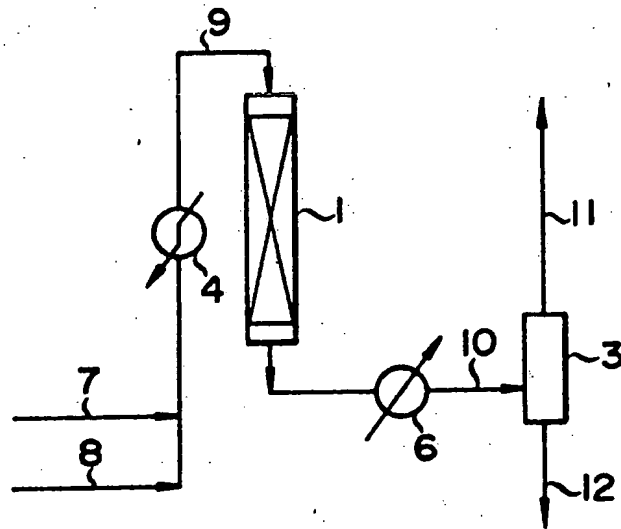


Abb. 6

